



Espacenet

# Bibliographic data: JP 63501141 (T)

## Polyester emulsion

**Publication date:** 1988-04-28

**Inventor(s):**

**Applicant(s):**

**Classification:**

- **international:** B01F17/42; B01J13/00; C03C25/10; C08F299/04; C08J3/07; C08K5/06; C08L67/06; D06M15/507; D06M101/00; (IPC1-7): B01F17/42; B01J13/00; C03C25/02; C08F299/04; C08L67/06; D06M15/507

- **European:** C08J3/07; C08K5/06

**Application number:** JP19860504930 19860912

**Priority number (s):** US19850789887 19851021

**Also published as:**

- US 4616062 (A)
- WO 8702371 (A1)
- EP 0244430 (A1)
- EP 0244430 (B1)
- CA 1282523 (C)
- more

**Abstract not available for JP 63501141 (T)**

**Abstract of corresponding document: US 4616062 (A)**

A cure stable polyester emulsion for use in an aqueous size composition has been developed for glass fibers produced for molded products having appearance surfaces known as Class A surfaces. The size contains a cure stable polyester emulsion and a static insensitive lubricant system. The resulting coated glass fibers are especially useful in improving processability and product uniformity of SMC applications.

Last updated: 26.04.2011 Worldwide Database 5.7.22: 92p

## ⑫ 公表特許公報(A)

昭63-501141

⑬ 公表 昭和63年(1988)4月28日

⑭ Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 審査請求 未請求  
 B 01 J 13/00 A-8317-4G 予備審査請求 未請求 部門(区分) 2(1)  
 B 01 F 17/42 8317-4G  
 C 03 C 25/02 N-8017-4G※ (全5頁)

⑮ 発明の名称 ポリエステル乳濁液

⑯ 特 願 昭61-504930  
 ⑰ 出 願 昭61(1986)9月12日

⑱ 翻訳文提出日 昭62(1987)5月27日  
 ⑲ 国際出願 PCT/US86/01875  
 ⑳ 国際公開番号 WO87/02371  
 ㉑ 国際公開日 昭62(1987)4月23日

優先権主張 ㉒ 1985年10月21日 ㉓ 米国(US) ㉔ 789887

㉕ 発明者 ブラノン ロバート クリフォ アメリカ合衆国 オハイオ州 43055 ニューアーク モール ス  
ード トリート 613  
 ㉖ 発明者 コールマン デイヴィッド ア アメリカ合衆国 オハイオ州 43055 ニューアーク エツジミル  
レン ドライヴ 53  
 ㉗ 出 願 人 オウエンス コーニング ファ アメリカ合衆国 オハイオ州 43659 トレドファイバークラス  
イバークラス コーポレーショ タワー 26  
ン  
 ㉘ 代理人 弁理士 中村 稔 外4名  
 ㉙ 指 定 国 AU, BE(広域特許), DE(広域特許), FR(広域特許), IT(広域特許), JP, NL(広域特許)  
 最終頁に続く

## 請 求 の 範 囲

1. ノニルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノールで乳化された不飽和ポリエステル樹脂から実質的に硬化安定性ポリエステル乳濁液。
2. 樹脂の重量を基にして2〜20重量%の範囲内の量の該エタノールを有する、請求の範囲第1項記載のポリエステル乳濁液。
3. 樹脂の重量を基にして2〜5重量%の範囲内の量の該エタノールを有する、請求の範囲第1項記載のポリエステル乳濁液。
4. ポリエステル樹脂がエチレン性不飽和ポリエステルおよび該ポリエステルと共重合可能なエチレン性不飽和単量体を含む、請求の範囲第1項記載のポリエステル乳濁液。
5. 不飽和ポリエステルがエチレン性不飽和ジカルボン酸または酸無水物およびグリコールまたは相当するエポキシドから製造される、請求の範囲第4項記載のポリエステル乳濁液。
6. ポリエステル樹脂が無水フタル酸、無水マレイン酸、プロピレングリコールおよびステレンから製造される、請求の範囲第4項記載のポリエステル乳濁液。

## 明 細 書

ポリエステル乳濁液

## 技 術 分 野

本発明はポリエステル乳濁液に関する。該乳濁液は成形コンパウンド中へ混合できるガラス繊維に対するサイズ組成物に向けられる。

## 背 景 技 術

不飽和ポリエステルコンパウンドを熱可塑性樹脂および充填材と組合せて使用して成形材料を製造することはよく知られている。熱および圧力下に成形するとき重合させるこれらの組成物を一般に充填材およびロービングから製造されたチョップドガラスと組合せてA級表面として知られる最小の不規則性または起伏を有する外観表面を有する成形物を生成させる。

そのような成形コンパウンド中の補強材としてチョップドガラスを使用することはよく知られている。チョップドガラスは個々のストランドの形態に製造され、サイジングされ、ロービングに集束され、所望の長さに切断され、成形前に樹脂複合体に混合される。

サイズ剤は一般にポリエステル乳濁液基剤、滑剤、皮膜形成剤などを含み、補強ガラスに成形コンパウンドによって湿潤される能力を与えるのに非常に重要である。これらのサイズ剤はまたサイジング後の処理においてガラスを保護しまたガラス上に生ずるけはおよびフライの量の最小化に影響を与えるのに重要であり、けはおよびフライは成形物の外観表面に決定的な影響を有する。

サイジングしたガラス繊維は一般にシートモールドイングコンパウンド(SMC)およびバルクモールドイングコンパウンド(BMC)のための補強材として使用される。

## 発 明 の 開 示

本発明により我々はポリエステルを基にしたサイズ剤のために改良されたポリエステル乳濁液を提供した。我々はこれらのサイズ剤のための硬化安定ポリエステル乳濁液を有する。生ずる配合物は非常に低い静電気発生に配慮され、それは帯電防止法を低い相対湿度でも良好に作用させる。サイジングされたガラス繊維は殊にシートモールディングコンパウンドにおける使用に適する。

本発明に有用な不飽和ポリエステルは典型的には1種またはそれ以上のエチレン性不飽和ジカルボン酸または酸無水物例えばマレイン酸またはフマル酸あるいは酸無水物と、1種またはそれ以上のグリコール類例えばエチレングリコールまたはプロピレングリコールとの、並びにときには小割合の他の芳香族または脂肪族のモノまたはジカルボン酸または酸無水物および（または）他のモノまたはポリ-ヒドロキシル化合物のポリエステル化生成物を含む。それらはまた典型的には硬化のために不飽和ポリエステルと共重合できるエチレン性不飽和単量体例えばスチレンを含有する。

## 図面の簡単な説明

第1図は等温熱重量分析減量により測定された界面活性剤の安定性を示すグラフである。

第2図は成形ケーキ中のアセトン溶解度を示すグラフである。

第3図は実施例Iのサイズ剤から得られた静電気データを示す。

第4図は実施例IIの対照サイズ剤から得られた静電気データを示す。

## 発明を実施する最良の形態

不飽和ポリエステルは主にエチレン性不飽和ジカルボン酸または酸無水物例えばマレイン酸または無水マレイン酸（それは通常、

	重 量 %
硬化、安定性ポリエステル乳濁液	50～55
ポリビニルアセテート共重合体	40～45
氷酢酸	0～0.3
シラン	2～4
静電気不感性滑剤	0.05～2
ろう	0～3
水	残 部

を含む水性サイズ組成物に使用することができる。最終固形分は10～15%の範囲内にある。サイジング組成物は繊維（LOI）の重量の約0.2～3.0重量%に相当する乾燥サイズコーティングが繊維上に析出するように適用される。

好ましくはサイズ組成物は次の配合、

	重 量 %
硬化、安定性ポリエステル乳濁液	51.5～53.5
ポリビニルアセテート共重合体	41.5～43.5
氷酢酸	0～0.3
シラン	2～3
静電気不感性滑剤	0.05～1
ろう	0～2
水	残 部

により製造される。好ましくは最終固形分は11～14%の範囲内にある。サイジング組成物は繊維（LOI）の重量の約0.2～2重量%に相当する乾燥サイズコーティングが繊維上に析出するように適用される。

そして好ましくはポリエステル化中にフマル酸エステル形態に少くとも一部異性化される）とグリコール例えばエチレングリコールまたはプロピレングリコールあるいは相当するエポキシドとのポリエステル化生成物である。小モル割合の他の酸および（または）ヒドロキシル反応物は、望むならば一般に許容される慣例に従って混合することができる。例えば、硬化中に含まれる付加共重合反応におけるポリエステルの反応性はエチレン性不飽和ジカルボン酸または酸無水物の小モル割合の代りにエチレン性不飽和を有しないジカルボン酸または酸無水物を用いることにより低下させることができる。脂肪族または芳香族代替物を用いることができ、最も普通にはおそらくイソフタル酸である。小モル割合の単官能性カルボン酸またはアルコール反応物もまた混合することができる、これらは生ずるポリエステルの反応性および他のサイズ成分とのその相溶性の改良に役立つことができるだけでなく、またその酸価および（または）ヒドロキシル価をその平均分子量とは無関係に制御するために用いることができる。

硬化安定性ポリエステル乳濁液はノニルフェノキシポリ（エチレンオキシ）エタノールで乳化された普通の不飽和ポリエステルである。そのような物質の1つはGAF社からのイゲパル（Igepal）CO-997である。この界面活性剤は乾燥中に劣化せず、またポリエステル樹脂の硬化を妨げない。

本発明は重量%を基にして近似的に、

次の実施例において用いた対照樹脂はポリオキシエチレンおよびポリオキシプロピレンのブロック共重合体で乳化した普通の不飽和ポリエステルである。そのような物質の1つはBASF社からのプルロニック（Pluronic）（登録商標）F-77である。

本発明の硬化安定性ポリエステル乳濁液、オーエンズ・コーニング・ファイバークラス（Owens-Corning Fiberglass）社からのCX1717、および実施例IIの対照ポリエステル乳濁液、オーエンズ・コーニング・ファイバークラス社からのCX412はともにオーエンズ・コーニングE-400ポリエステル樹脂から調製される。E-400は無水フタル酸（26%）、無水エチレン酸（17%）、プロピレングリコール（28%）およびスチレン（27%）から製造された普通のポリエステル樹脂である。残部は本発明に対するCO-997に対し対照乳濁液はF-77、並びに非常に少量のトルヒドロキノおよびp-ベンゾキノ抑制剤である。

用いた乳化手順は次のとおりである。チラーを備えたミキサーにE-400樹脂を装入する。チラーは樹脂を装入する前に作動させる。次いで界面活性剤（乳化剤）を加える。イゲパルCO-997は添加前に流動性液体に加熱しなければならない。樹脂および界面活性剤を700の高せん断および10のスイープ（sweep）で1時間混合する。次いで水を添加し、所望固形分を達成する。処理が終わった後パッチを10分間混合し、次いで粒径および固体に対する試料をとる。固体および粘度を水の添加により最終的に調整する。パッチが規格内にあると試料が準備される。

静電気不感性滑剤はココアアミンアセテートとポリエチレニミンとの組合せである。我々はこの化学組成をポリエステルまたはPVAC皮膜形成剤の硬化に影響を与えないでSMC加工中に

特表昭63-501141(3)

低けぱを得るために選択した。

サイズ剤のpHは典型的には2〜4の範囲内にあり、好ましくは約3である。

実施例I

本発明のポリエステル乳濁液を用いたサイズ組成物は次の成分から調製した。

	重量%
硬化安定性ポリエステル乳濁液；	52.31
オーエンズ・コーニング・ファイバークラス社 からのCX1717	
ポリビニルアセテート共重合体；	42.80
ナショナル・スターチ (National Starch) 25-2828	
ターメタクリルオキシプロピル トリメトキシシラン；	2.94
ユニオン・カーバイド (Union Carbide) A-174	
ココアミンアセテート；	0.25
アルカリル (Alkaril) PF-710	
ポリエチレンイミン；エメリー (Emery) 6760u	0.25
カルボワックス (Carbowax)；	1.45
ユニオン・カーバイド (Union Carbide) C-1000	
脱イオン水	残 部

固体は繊維 (LOI) の重量の約2重量%に相当した。

産業上の利用可能性

実施例III

実施例Iのサイズ剤および実施例IIの対照サイズ剤は普通のサイズ剤製法により製造し、普通の適用技術を用いてガラスストランドに適用した。サイジングされたストランドの樹脂組成物中の混合は常法により行なわれる。

本発明の実施に用いたガラス繊維は当業者によく知られた「E」ガラス繊維であることができるが、しかしそれに限定されない。そのような繊維は米国特許第2,334,961号に記載されている。

ガラス繊維のストランドはサイズ剤適用エプロン上のブッシングの底中の孔から流出するガラスの数百またはそれ以上の小溶融流を、繊維をまとめてストランドに集団化するギヤザリングシューへ引くことにより製造される。このストランドは次いでトラバース機構および巻取りドラムに進み、それが溶融ガラスを細くする引張り作用を与え、ストランドをパッケージ中へコイルに巻く。繊維はサイズ剤アブリケーター上を通るときに個々に分離されているのでストランドに引合される前に繊維の表面が実質的に完全に被覆される。このサイズ剤は個々のフィラメントを分離する滑剤として作用し、フィラメントがサイズ剤により分離されなければ、屈曲され糸道あるいは後の操作例えばロービングまたはSMC配合中の他の接触表面上に引かれるときに傷つけ合い、破断する。

実施例IV

実施例Iのサイズ剤および実施例IIの対照サイズ剤で被覆されたガラス繊維を次のように比較した。

第1図はイゲバル (Igepal) (登録商標) CO-997および

最終固形分は約14重量%であった。サイジング組成物は繊維 (LOI) の重量の約2重量%に相当する乾燥サイズコーティングが繊維上に析出するように適用される。

実施例II (対照)

対照サイズ組成物は次の成分から調製した。

	重量%
普通のポリエステル乳濁液；	64.33
オーエンズ・コーニング・ファイバークラス412	
ポリビニルエチレン乳濁液；	15.20
エア・プロダクツ (Air Products) A400	
ポリビニルアセテート共重合体；	13.98
ナショナル・スターチ25-2828	
ターメタクリルオキシプロピル トリメトキシシラン；	2.85
ユニオン・カーバイドA-174	
シラゾル (Cirrasol) 185AEANベラルゴン酸	2.22
およびテトラエチレンペンタミン	
カルボワックス；	1.41
ユニオン・カーバイドC-1000	
脱イオン水	残 部

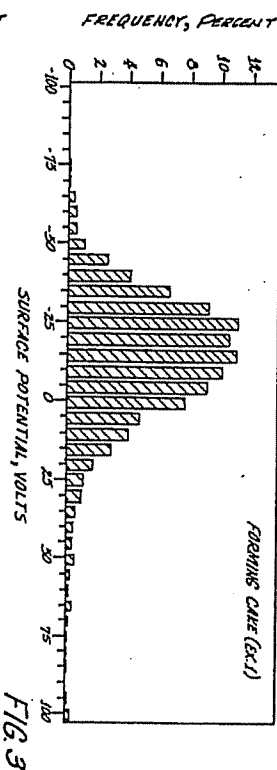
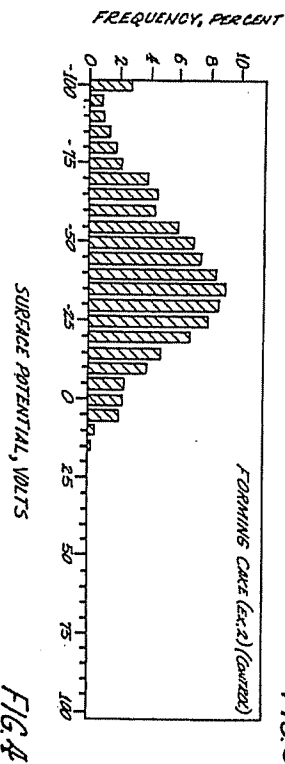
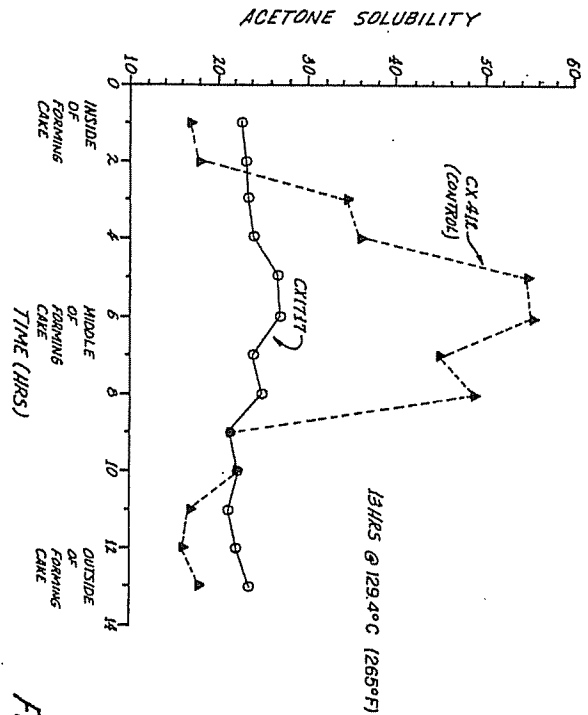
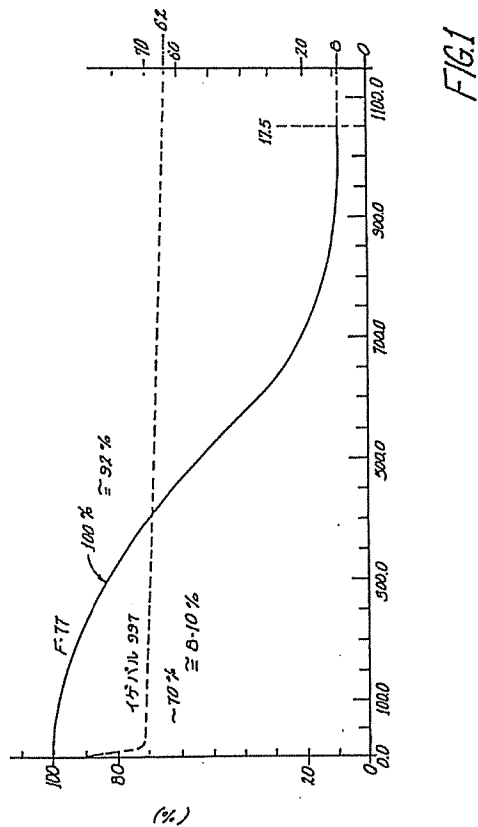
サイズ組成物中の固体パーセントは約13である。ストランド

対照F-77界面活性剤の空気中の熱安定性を示す。本発明の界面活性剤は130℃(265°F)で17.5時間にわたり約8〜10%の固体が減少するにすぎない。対照界面活性剤は同条件のもとで約92%の固体が減少した。

第2図は130℃(265°F)で13時間にわたって乾燥した本発明のサイジングしたガラス繊維と対照製品とを比較したアセトン溶解度を示す。本発明のサイズ剤は成形ケーキ中の種々の位置において一様に低い溶解度を有した。成形ケーキ中の硬化の一樣性はF-77に比較してCO-997界面活性剤の改良された熱安定性による。成形ケーキは後の仕上げ操作前のサイジングされたガラス繊維のストランドを示すのに用いる語である。ポリエステル皮膜形成剤の溶解度および硬化の制御におけるイゲバル (登録商標) 界面活性剤の有効性はこのデータから明らかである。

静電気特性は実施例IおよびIIにおけるサイズ剤のそれぞれから作った成形ケーキで得られた。この試験において、成形ケーキから単一ストランドを定摩擦装置により摩擦電気荷電し、静電気プローブで残留電荷を測定する。発生および消散の機構はともにこの方法により確認される。測定電荷は同一成形ケーキの若干のストランドを含む相対頻度ヒストグラムに転換される。

実施例IおよびIIに対する静電気データはそれぞれ第3図および第4図に示される。本発明の生成物は高荷電表面電位の量を低下する。これは一層狭い電荷分布および一層零に近い呼称電荷を生ずる。これらの因子はともにSMC加工中の静電気性能を改良する。チョッパー表面上の静電気蓄積が低下され、チョップトガラス層の均一性が改良される。



國際調查報告 International Application No. <b>PCT/US 86/01875</b>	
L. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (In several classifications systems 1967, indicate any) According to International Patent Classification (IPC) or to both International Classification and IFC	
<b>IPC<sup>4</sup></b> C 08 F 299/04; C 08 J 3/10; C 08 L 67/06; /C 03 C 25/02.	
B. FIELD SEARCHED	
Minimum Documentation Searched ?	
Classification System :	Classification Symbols :
<b>IPC<sup>4</sup></b> C 08 F; C 08 J; C 08 L; C 03 C; D 06 M	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Field Searched ?	
<b>IN DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT:</b>	
Category <sup>1</sup>	Character of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>
P, X	EP, A, 0181839 (SOGIMI) 21st May 1986, see claims 1-10; page 6, lines 8-16; examples 4-5
X	US, A, 3440193 (P.J. CAMPAGNA) 22 April 1969, see column 2, lines 3-35; column 3, line 3 - column 4, line 2; column 4, lines 17-57; examples 1-10
X	DE, A, 2903022 (BAYER) 31 July 1980, see claims
A	GB, A, 1434448 (OWENS-CORNING FIBERGLAS) 5 May 1976
-----	
* Special categories of said documents: <sup>13</sup> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "I" prior documents but published on or after the international filing date "L" document which may have drawn the attention of certain officials or is used to establish the publication date of another claim or other special reason for treatment "P" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "T" document published prior to the international filing date but after the priority date starting	
** later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the condition set forth in understanding the principle or theory underlying the claim *** document of particular relevance the claimed invention therein is considered to be contained in **** document of particular relevance the claimed invention therein is considered to be contained in the prior art ***** document of particular relevance the claimed invention therein is considered to be contained in the prior art	
IV. CERTIFICATION Date of the Actual Completion of the International Search	
4th December 1986 International Searching Authority	Date of Making of this International Search Report 8 JAN 1987 Signature of Authorized Official
EUROPEAN PATENT OFFICE	

## ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/US 86/01875 (SA 14541)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 11/12/86

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0181839	21/05/86	None	
US-A- 3440193	22/04/69	NL-A- 6606104 BE-A- 680595 FR-A- 1478892	07/11/66 17/10/66
DE-A- 2903022	11/07/80	None	
GB-A- 1434448	05/05/76	None	

For more details about this annex :  
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

## 第1頁の続き

⑤Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号
C 08 F 299/04	1 0 1	
C 08 L 67/06	MSD	A-6904-4J
// D 06 M 15/507	MSM	B-6904-4J 6768-4L

⑦発 明 者 ミラー デイヴィッド ジョー アメリカ合衆国 オハイオ州 43062 バタスカラ アスピン レ  
ジ ーン サウスウエスト 42



## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<b>(51) International Patent Classification <sup>4</sup> :</b> C08F 299/04, C08J 3/10 C08L 67/06 // C03C 25/02	<b>A1</b>	<b>(11) International Publication Number:</b> WO 87/ 02371 <b>(43) International Publication Date:</b> 23 April 1987 (23.04.87)
<b>(21) International Application Number:</b> PCT/US86/01875 <b>(22) International Filing Date:</b> 12 September 1986 (12.09.86) <b>(31) Priority Application Number:</b> 789,887 <b>(32) Priority Date:</b> 21 October 1985 (21.10.85) <b>(33) Priority Country:</b> US  <b>(71) Applicant:</b> OWENS-CORNING FIBERGLAS CORPORATION [US/US]; Fiberglas Tower 26, Toledo, OH 43659 (US).  <b>(72) Inventors:</b> BRANNON, Robert, Clifford ; 613 Moull Street, Newark, OH 43055 (US). COLEMAN, David, Alan ; 53 Edgemill Drive, Newark, OH 43055 (US). MILLER, David, George ; 42 Aspen Lane SW, Pataskala, OH 43062 (US).		<b>(74) Agents:</b> HUDGENS, Ronald, C. et al.; Fiberglas Tower 26, Toledo, OH 43659 (US).  <b>(81) Designated States:</b> AU, BE (European patent), DE (European patent), FR (European patent), IT (European patent), JP, NL (European patent).  <b>Published</b> <i>With international search report.</i>
<b>(54) Title:</b> POLYESTER EMULSION  <b>(57) Abstract</b>  A cure stable polyester emulsion for use in an aqueous size composition has been developed for glass fibers produced for molded products having appearance surfaces known as Class A surfaces. The emulsion consists essentially of an unsaturated polyester resin emulsified with nonylphenoxypoly (ethyleneoxy) ethanol. The size contains this cure stable unsaturated polyester emulsion and a static insensitive lubricant system. The resulting coated glass fibers are especially useful in improving processability and product uniformity of SMC application.		

***FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY***

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AT	Austria	FR	France	ML	Mali
AU	Australia	GA	Gabon	MR	Mauritania
BB	Barbados	GB	United Kingdom	MW	Malawi
BE	Belgium	HU	Hungary	NL	Netherlands
BG	Bulgaria	IT	Italy	NO	Norway
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Romania
BR	Brazil	KP	Democratic People's Republic of Korea	SD	Sudan
CF	Central African Republic	KR	Republic of Korea	SE	Sweden
CG	Congo	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CH	Switzerland	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CM	Cameroon	LU	Luxembourg	TD	Chad
DE	Germany, Federal Republic of	MC	Monaco	TG	Togo
DK	Denmark	MG	Madagascar	US	United States of America
FI	Finland				



1

-1-

5

D E S C R I P T I O N

## POLYESTER EMULSION

10

TECHNICAL FIELD

This invention relates to polyester emulsions. The emulsions are intended for size compositions for glass fibers which may be incorporated into molding compounds.

BACKGROUND ART

15

The use of unsaturated polyester compounds in combination with thermoplastic resins and fillers to produce molding compositions is well known. These compositions, intended to polymerize when molded under heat and pressure, are generally combined with fillers and chopped glass, produced from roving, to produce molded products having appearance surfaces with a minimum of irregularities or undulations known as Class A surfaces.

20

The use of chopped glass as reinforcement in such molding compounds is well known. The chopped glass is produced in the form of individual strands which are sized, gathered into rovings, chopped to the desired length and incorporated into the resin composite prior to molding.

25

The sizes generally comprise a polyester emulsion base, a lubricant, film formers and the like and are extremely important in imparting to the reinforcing glass its ability to be wetted out by the molding compound. These sizes are also important in that they protect the glass in its handling subsequent to being sized and are influential in minimizing the amount of fuzz and fly which is produced on the glass, the fuzz and fly having a decided affect upon the appearance surface of the molded product.

30

35

-2-

1           The sized glass fibers generally are employed as reinforcement for sheet molding compounds (SMC) and bulk molding compounds (BMC).

#### DISCLOSURE OF INVENTION

5           According to this invention, we have provided an improved polyester emulsion for polyester-based sizes. We have a cure stable polyester emulsion for these sizes. The resulting formulation provides for very low static generation which allows antistatic methods to work better  
10 even at low relative humidity. The sized glass fibers are particularly suitable for use in sheet molding compounds.

          Unsaturated polyesters useful in this invention typically contain a polyesterification product of one or more ethylenically unsaturated dicarboxylic acids or  
15 anhydrides such as maleic or fumaric with one or more glycols such as ethylene or propylene glycol and, sometimes, minor proportions of other aromatic or aliphatic mono- or dicarboxylic acids or anhydrides and/or other mono- or polyhydroxyl compounds. They also typically contain an  
20 ethylenically unsaturated monomer, such as styrene, copolymerizable with the unsaturated polyester for curing.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

          FIG. 1 is a graph showing surfactant stability as measured by isothermal thermogravimetric weight loss.

25           FIG. 2 is a graph showing acetone solubility through the forming cake.

          FIG. 3 shows electrostatic data obtained from the size of Example 1.

          FIG. 4 shows electrostatic data obtained from the  
30 control size of Example 2.

#### BEST MODE OF CARRYING OUT THE INVENTION

          The unsaturated polyesters are primarily polyesterification products of an ethylenically unsaturated dicarboxylic acid or anhydride such as maleic acid or  
35 anhydride (which will ordinarily and preferably be at least partially isomerized to the fumarate form during the polyesterification) and a glycol such as ethylene or

-3-

1 propylene glycol or the corresponding epoxide. Minor molar proportions of other acid and/or hydroxyl reactants can be incorporated, if desired, according to generally accepted practice. For example, the reactivity of the polyester in  
 5 the addition copolymerization reaction involved in curing can be reduced by substituting a dicarboxylic acid or anhydride not having any ethylenic unsaturation for a minor molar proportion of the ethylenically unsaturated dicarboxylic acid or anhydride. Either aliphatic or  
 10 aromatic substitutes may be employed, the most common probably being isophthalic acid. Minor molar proportions of monofunctional carboxylic acid or alcohol reactants can also be incorporated; these can serve not only to modify the reactivity of the resultant polyester and its compatibility  
 15 with other size components but can also be employed to control its acid and/or hydroxyl value independently of its average molecular weight.

The cure stable polyester emulsion is a conventional unsaturated polyester emulsified with  
 20 nonylphenoxypoly (ethyleneoxy) ethanol. One such material is Igepal CO-997 from GAF. This surfactant does not degrade during drying and does not interfere with the cure of the polyester resin.

This invention may be used in an aqueous size  
 25 composition comprising, approximately, on a weight percent basis:

	<u>Weight Percent</u>
Cure, stable polyester emulsion	50 - 55
Polyvinylacetate copolymer	40 - 45
30 Glacial acetic acid	0 - 0.3
Silane	2 - 4
Static insensitive lubricant	0.05 - 2
Wax	0 - 3
Water	Balance
35 Final solids content ranges from 10 to 15 percent. The sizing composition is applied so as to deposit a dried size	

-4-

- 1 coating on the fibers corresponding to about 0.2 to 3.0 weight percent of the weight of the fibers (LOI).

Preferably, the size composition is prepared according to the following formulation:

5		<u>Weight Percent</u>
	Cure, stable polyester emulsion	51.5 - 53.5
	Polyvinylacetate copolymer	41.5 - 43.5
	Glacial acetic acid	0 - 0.3
	Silane	2 - 3
10	Static insensitive lubricant	0.05 - 1
	Wax	0 - 2
	Water	Balance

- Preferably, final solids content ranges from 11 to 14 percent. The sizing composition is applied so as to deposit  
 15 a dried size coating on the fibers corresponding to about 0.2 to 2 weight percent of the weight of the fibers (LOI).

- The control resin used in the following examples is a conventional unsaturated polyester emulsified with a block co-polymer of polyoxyethylene and polyoxypropylene.  
 20 One such material is Pluronic<sup>R</sup> F-77 from BASF.

- Both the cure stable polyester emulsion of this invention, CX1717 from Owens-Corning Fiberglas, and the control polyester emulsion of Example II, CX412 from Owens-Corning, are prepared from Owens-Corning E-400  
 25 polyester resin. E-400 is a conventional polyester resin prepared from phthalic anhydride (26%), maleic anhydride (17%), propylene glycol (28%) and styrene (27%). The balance being CO-997 for the present invention versus F-77 for the control emulsion, and very small amounts of  
 30 tolhydroquinone and p-benzoquinone inhibitors.

- The emulsification procedure that was used is as follows. The E-400 resin is charged to a mixer fitted with a chiller. The chiller is turned on before the resin is charged. Next, the surfactant (emulsifier) is added.  
 35 Igepal CO-997 must be heated to a pourable liquid before adding. The resin and surfactant are mixed for 1 hour at a high shear of 700 and a sweep of 10. Water addition then is

-5-

- 1 carried out to achieve a desired solids content. After  
 process is complete, allow batch to mix ten (10) minutes  
 then take sample for particle size and solids. Solids and  
 viscosity are finally adjusted by water addition. When  
 5 batch is in specification, sample is ready.

The static insensitive lubricant is a combination  
 of cocoa amine acetate and a polyethyleneimine. We selected  
 this chemistry to obtain low fuzz during SMC processing  
 without affecting cure of the polyester or PVAC film  
 10 formers.

The pH of the size typically ranges from 2 to 4  
 and preferably is about 3.

#### Example I

A size composition using the inventive polyester  
 15 emulsion was prepared from the following ingredients.

		<u>Weight Percent</u>
	Cure stable polyester emulsion;	52.31
	CX1717 from Owens-Corning Fiberglas	
20	Polyvinylacetate copolymer;	42.80
	National Starch 25-2828	
	Gamma-methacryloxy-	2.94
	propyltrimethoxysilane;	
25	Union Carbide A-174	
	Cocoa amine acetate;	0.25
	Alkaril PF-710	
30	Polyethyleneimine; Emery 6760u	0.25
	Carbowax; Union Carbide C-1000	1.45
	Deionized water	Balance

- 35 Final solids content was about 14 weight percent. The  
 sizing composition is applied so as to deposit a dried size

-6-

1 coating on the fibers corresponding to about 2 weight  
percent of the weight of the fibers (LOI).

Example II (Control)

5 A control size composition was prepared from the  
following ingredients.

		<u>Weight Percent</u>
	Conventional polyester emulsion; Owens-Corning Fiberglas 412	64.33
10	Polyvinylethylene emulsion; Air Products A400	15.20
	Polyvinylacetate copolymer; National Starch 25-2828	13.98
15	Gamma-methacryloxy- propyltrimethoxysilane; Union Carbide A-174	2.85
20	Cirrasol 185AEAN pelargonic acid and tetraethylenepentamine	2.22
	Carbowax; Union Carbide C-1000	1.41
25	Deionized water	Balance

The percent solids in the size composition was  
about 13. The strand solids corresponded to about 2 weight  
percent of the weight of the fibers (LOI).

INDUSTRIAL APPLICABILITY

30

Example III

The size of Example I and the control size of  
Example II were prepared by conventional size preparation  
methods and applied to the glass strand using conventional  
application techniques. The incorporation of the sized  
35 strands into the resin composition is performed by  
conventional methods.

-7-

1           Glass fibers used in the practice of this  
invention can be, but are not restricted to, "E" glass  
fibers, well known to those skilled in the art. Such fibers  
are described in U.S. Patent No. 2,334,961.

5           Strands of glass fibers are produced by pulling  
several hundred or more tiny molten streams of glass which  
issue from holes in the bottom of a bushing over a size  
applying apron to a gathering shoe which groups the fibers  
together into a strand. This strand then proceeds to a  
10 traverse mechanism and winding drum which provides the  
pulling action which attenuates the molten glass and coils  
the strand into a package. The fibers are individually  
separated at the time that they pass over the size  
applicator, so that the surfaces of the fibers are  
15 substantially completely coated before they are drawn  
together into a strand. This size acts as a lubricant which  
separates the individual filaments, and if the filaments are  
not separated by the size, they will scratch each other and  
break as they are flexed and drawn over guide eyes or other  
20 contact surfaces in subsequent operations such as roving or  
SMC compounding.

#### Example IV

Glass fibers coated with the size of Example I and  
the control size of Example II were compared as follows.

25           FIG. 1 shows the thermal stability in air of  
Igepal<sup>R</sup> CO-997 vs. control F-77 surfactant. The inventive  
surfactant only loses about 8 to 10% solids over 17.5 hours  
at 130°C (265°F). The control surfactant lost about 92%  
solids under the same conditions.

30           FIG. 2 shows the acetone solubility for the sized  
glass fibers of this invention vs. the control product dried  
over 13 hours at 130°C (265°F). The inventive size  
consistently had lower solubility at various positions  
through the forming cake. Consistency of cure through the  
35 forming cake is due to the improved thermal stability of  
CO-997 surfactant relative to F-77. The forming cakes are  
terms used to identify strands of sized glass fibers prior

-8-

1 to further finishing operations. The effectiveness of the  
Igepal<sup>R</sup> surfactant in controlling solubility and cure of the  
polyester film former is apparent from this data.

Electrostatic properties were obtained on forming  
5 cakes made from each of the sizes in Examples I and II. In  
this test, a single strand from a forming cake is  
triboelectrically charged by a constant friction device and  
monitored for residual charge with an electrostatic probe.  
Both generation and dissipation mechanisms are characterized  
10 by this method. The monitored charge is converted to a  
relative frequency histogram, which includes several strands  
from the same forming cake.

The static data for Examples I and II are shown in  
Figures 3 and 4, respectively. The inventive product  
15 reduces the amount of highly charged negative surface  
potential. This results in a more narrow charge  
distribution and a nominal charge which is closer to zero.  
Both of these factors improve static performance during SMC  
processing. Static buildup on chopper surfaces is reduced,  
20 and uniformity of the chopped glass bed is improved.

25

30

35



-9-

1

5

C L A I M S

1. Cure stable polyester emulsion consisting  
10 essentially of an unsaturated polyester resin emulsified  
with nonylphenoxypoly (ethyleneoxy) ethanol.

2. Polyester emulsion according to claim 1 having  
an amount of the ethanol ranging from 2 to 20 weight percent  
based on the weight of resin.

15 3. Polyester emulsion according to claim 1 having  
an amount of the ethanol ranging from 2 to 5 weight percent  
based on the weight of resin.

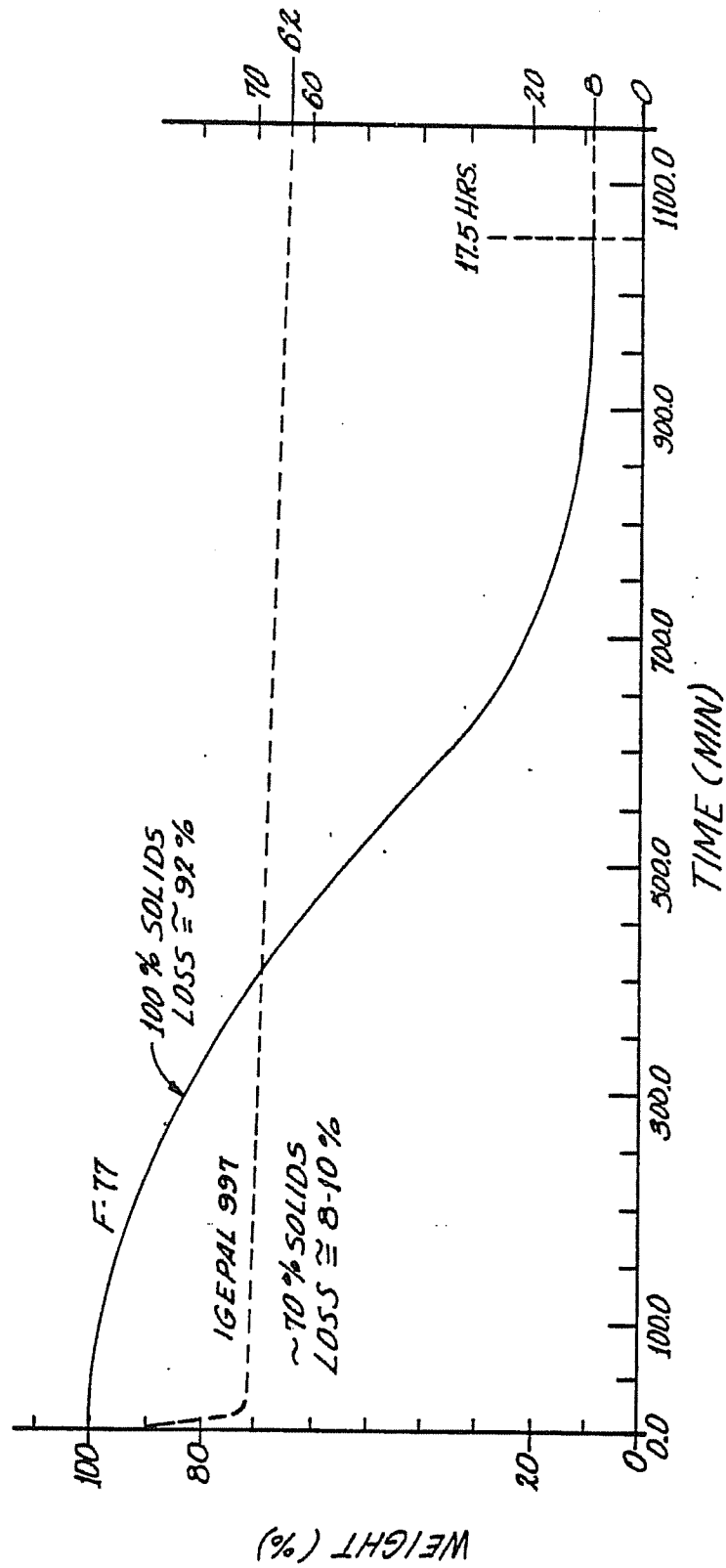
4. Polyester emulsion according to claim 1  
wherein the polyester resin comprises ethylenically  
20 unsaturated polyester and ethylenically unsaturated monomer  
copolymerizable with the polyester.

5. Polyester emulsion according to claim 4  
wherein the unsaturated polyester is prepared from  
ethylenically unsaturated dicarboxylic acid or anhydride and  
25 glycol or corresponding epoxide.

6. Polyester emulsion according to claim 4  
wherein the polyester resin is prepared from phthalic  
anhydride, maleic anhydride, propylene glycol and styrene.

30

35



**SURFACTANT STABILITY** *FIG. 1*

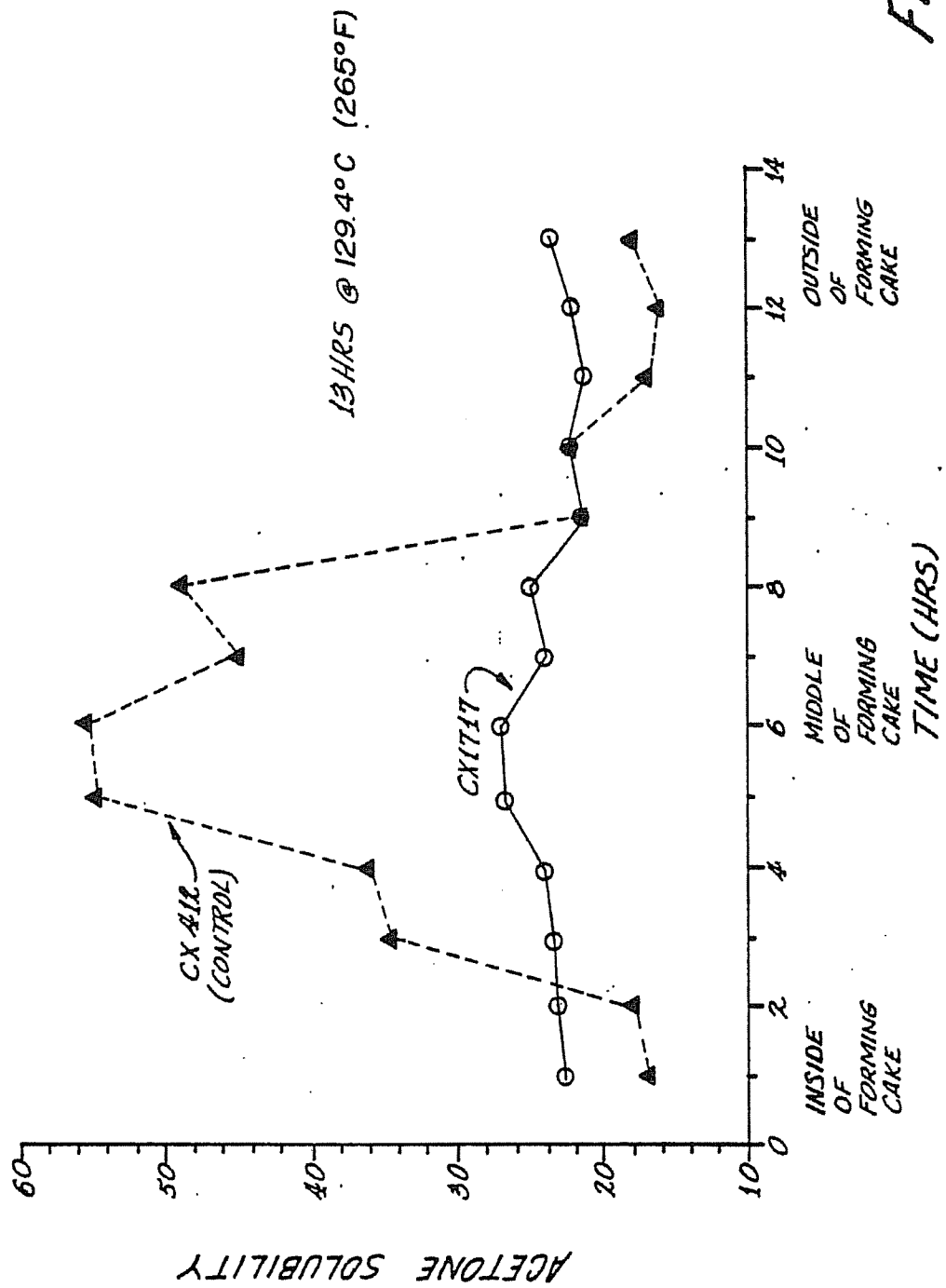
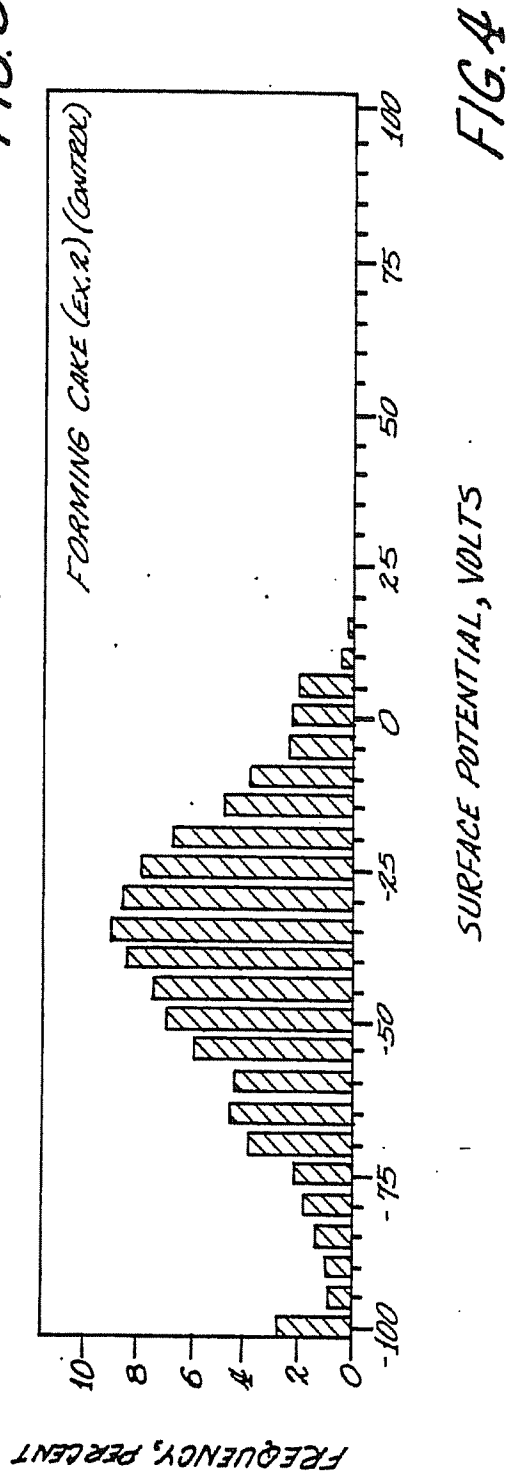
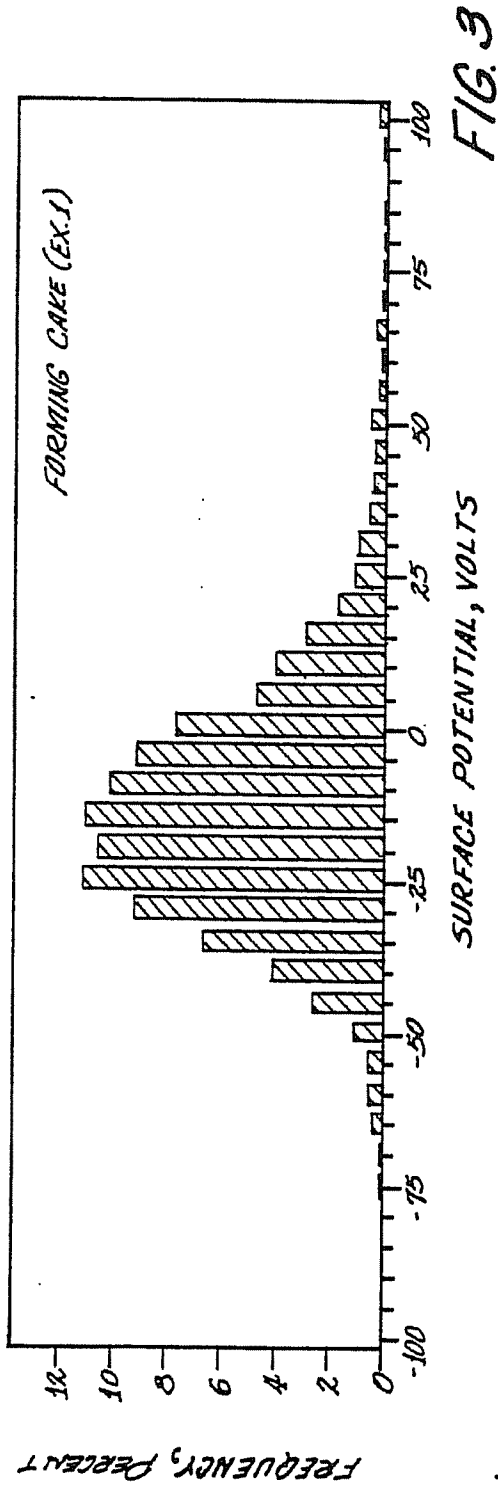
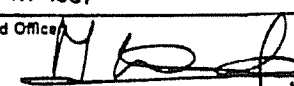


FIG. 2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/US 86/01875

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
IPC <sup>4</sup> : C 08 F 299/04; C 08 J 3/10; C 08 L 67/06; //C 03 C 25/02		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
IPC <sup>4</sup>	C 08 F; C 08 J; C 08 L; C 03 C; D 06 M	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT<sup>9</sup></b>		
Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
P, X	EP, A, 0181839 (SOGIMI) 21st May 1986, see claims 1-10; page 6, lines 8-16; examples 4-9	1-6
X	US, A, 3440193 (P.J. CAMPAGNA) 22 April 1969, see column 2, lines 3-35; column 3, line 3 - column 4, line 2; column 4, lines 17-57; examples 1-10	1-3
X	DE, A, 2903022 (BAYER) 31 July 1980, see claims	1-3
A	GB, A, 1434448 (OWENS-CORNING FIBERGLAS) 5 May 1976	
-----		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
4th December 1986	21 JAN 1987	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE	VAN MOL 	

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/US 86/01875 (SA 14541)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 11/12/86

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0181839	21/05/86	None	
US-A- 3440193	22/04/69	NL-A- 6606104	07/11/66
		BE-A- 680595	17/10/66
		FR-A- 1478892	
DE-A- 2903022	31/07/80	None	
GB-A- 1434448	05/05/76	None	

For more details about this annex :  
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82